










Polymers comprising N-substituted maleimide units and their use in radiation-sensitive compositions

Patent number: EP0933682
Publication date: 1999-08-04
Inventor: DENZINGER STEFFEN DR DIPL-CHEM (DE);
ELSAESSER ANDREAS DR DIPL-CHEM (DE)
Applicant: AGFA GEVAERT AG (DE)
Classification:
- **International:** G03F7/023; C08F22/40; C08F222/40
- **European:** C08F22/40; G03F7/012P; G03F7/023P
Application number: EP19990100913 19990120
Priority number(s): DE19981003564 19980130

Also published as:

 US6190825 (B1)
 JP11269229 (A)
 EP0933682 (A3)
 DE19803564 (A1)

Cited documents:

 EP0410760
 DE2715435
 EP0004287
 US4540762
 JP50045076
more >>

Abstract of EP0933682

Polymers containing N-(4-sulfamoylphenyl)-maleimide units give processed lithographic printing plates with stable images, capable of giving long print runs and having good resistance to solvents and cleaning chemicals such as isopropanol. Polymers containing N-(4-sulfamoylphenyl)-maleimide units of formula (I). R<1>, R<2>, R<3> and R<4> = H, halogen, OH, alkoxy, substituted or unsubstituted alkyl or substituted or unsubstituted aryl group; R<5> = H, alkyl, alkanoyl, -C(=NH)-NHR<1>, an iso- or heterocyclic, saturated or unsaturated, unsubstituted or substituted residue with 1-20 C which may be interlinked to form a mono- or bicyclic ring system with at least 3 C atoms.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) EP 0 933 682 A2

(12) EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
04.08.1999 Patentblatt 1999/31

(51) Int. Cl.⁶: G03F 7/023, C08F 22/40,
C08F 222/40

(21) Anmeldenummer: 99100913.5

(22) Anmelde tag: 20.01.1999

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE
Benannte Erreichungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 30.01.1998 DE 19803564

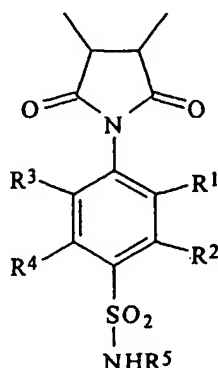
(71) Anmelder: Agfa-Gevaert AG
51373 Leverkusen (DE)

(72) Erfinder:
• Denzinger, Steffen, Dr. Dipl.-Chem.
55128 Mainz (DE)
• Elsässer, Andreas, Dr. Dipl.-Chem.
65510 Idstein (DE)

(74) Vertreter:
Plate, Jürgen, Dr. et al
Patentanwaltskanzlei Zounek,
Industriepark Kalle-Albert,
Rheingastrasse 190
65203 Wiesbaden (DE)

(54) Polymere mit Einheiten aus N-substituiertem Maleimid und deren Verwendung in strahlungsempfindlichen Gemischen

(57) Die Erfindung betrifft Polymere mit Einheiten aus N-substituiertem Maleimid, ein positiv oder negativ arbeitendes strahlungsempfindliches Gemisch, das a) ein in Wasser unlösliches, in wäßrig-alkalischen Lösungen lösliches polymeres Bindemittel und b) mindestens eine strahlungsempfindliche Verbindung enthält, wobei das Bindemittel ein Polymer mit Einheiten aus N-substituiertem Maleimid der Formel (I)



(I)

EP 0 933 682 A2

umfaßt. Die Erfindung betrifft ferner ein Aufzeichnungsmaterial mit einem Träger und einer strahlungsempfindlichen Schicht, wobei die Schicht aus dem genannten Gemisch besteht. Das Aufzeichnungsmaterial ist besonders geeignet zur Herstellung von chemikalienbeständigen Reliefaufzeichnungen. Die aus dem Aufzeichnungsmaterial hergestellten Flachdruckplatten lassen eine hohe Druckauflage zu und sind resistent gegen Verarbeitungsmittel.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft neue Polymere sowie ein positiv oder negativ arbeitendes strahlungsempfindliches Gemisch mit einem in Wasser unlöslichen, in wäßrigalkalischer Lösung dagegen löslichen oder zumindest quellbaren Bindemittel und mindestens einer strahlungsempfindlichen Verbindung. Sie betrifft daneben ein Aufzeichnungsmaterial mit einem Träger und einer strahlungsempfindlichen Schicht. Ferner betrifft sie ein Verfahren zur Herstellung von chemikalienbeständigen Reliefaufzeichnungen, bei dem das Aufzeichnungsmaterial bildmäßig belichtet und anschließend mit einer wäßrig-alkalischen Lösung entwickelt wird.

[0002] Strahlungsempfindliche, positiv oder negativ-arbeitende Gemische, die nach Bestrahlung mit wäßrig-alkalischen Entwicklern fixiert werden, sind bekannt und für vielfältige Verwendungen beschrieben, beispielsweise zur Herstellung von Kopierschichten auf Flachdruckplatten. Der Begriff "Kopierschicht" wird hier und im folgenden für eine bildmäßig bestrahlte und entwickelte, ggf. auch eingebrannte, strahlungsempfindliche Schicht gebraucht.

[0003] Die Eigenschaften solcher Kopierschichten werden wesentlich vom Bindemittel bestimmt, besonders weil es den größten Anteil am Gesamtgewicht aller nichtflüchtigen Bestandteile des strahlungs- bzw. lichtempfindlichen Gemisches ausmacht. Als Bindemittel für Positiv-Kopierschichten werden meist Phenol/Formaldehyd- oder Kresol/Formaldehyd-Kondensationsprodukte vom Novolaktyp eingesetzt, während für Negativ-Kopierschichten auf der Basis von Diazoniumsalzpolykondensaten häufig substituierte Polyvinylbutyrale verwendet werden. In Schichten auf Photopolymerbasis werden dagegen häufig Acrylatcopolymere mit geeigneter Acidität benutzt.

[0004] Die Eigenschaften der bekannten Positiv- und Negativ-Kopierschichten sind jedoch nicht für alle Anwendungen optimal. Bei Flachdruckplatten ist die Schicht in vielen Fällen nicht ausreichend stabil, um eine hohe Druckauflage zu erreichen.

[0005] Darüber hinaus sind die Kopierschichten der Druckplatten oftmals nicht widerstandsfähig genug gegenüber Wasch- und Reinigungsmitteln. Vor allem beim Drucken von Positiv-Kopierschichten mit Druckfarben, die im UV-Licht aushärten, werden Auswaschmittel eingesetzt, die einen hohen Gehalt an organischen Lösemitteln (wie Ethern, Estern oder Ketonen) aufweisen oder sogar vollständig auf der Basis organischer Lösemittel formuliert sind. Die Auswaschmittel können die Kopierschicht stark schädigen. Sind Novolake als Bindemittel vorhanden, ist es unerlässlich, die Kopierschicht bei Temperaturen über 200 °C thermisch zu härten, bevor mit den vorgenannten Farben gedruckt wird oder wenn eine Auflagenhöhe von mehr als etwa 100.000 Drucken erreicht werden soll.

[0006] Negativ-Kopierschichten auf Diazoniumpolykondensatbasis mit Polyvinylbutyral-Bindemittel zeigen zwar eine deutlich bessere Stabilität gegen Lösemittel als Positiv-Kopierschichten; die Stabilität gegen Isopropanol-Angriffe und ähnliche Feuchtmittelzusätze ist aber meist unzureichend. Ferner ist ein vergleichsweise hoher Anteil von organischen Lösemitteln im Entwickler nötig, um eine befriedigende Entschichtung zu erzielen.

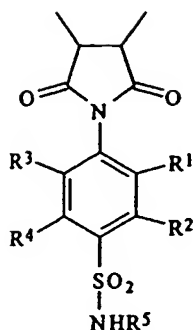
[0007] In Negativ-Kopierschichten auf Photopolymerbasis zeigen die üblichen Bindemittel eine zu geringe Härte, um eine optimale Druckauflagenleistung zu erzielen.

[0008] Es wurden bereits verschiedene Bindemittel mit einem verbesserten Eigenschaftsprofil vorgeschlagen. So sind als alkalilösliche Bindemittel Phenolharze auf Naphtholbasis, Homo- und Copolymere von Vinylphenolen (DE-A 23 22 230 = US-A 3 869 292, DE-A 34 06 927 = US-A 4 678 737), Homo- und Copolymere von Hydroxyphenyl-(meth)acrylaten (JP-A 51-36129), Dihydroxyphenyl-(meth)acrylaten, Hydroxynaphthyl-(meth)acrylaten, Hydroxybenzyl-(meth)acrylaten, Hydroxyphenyl-(meth)acrylamiden (JP-A 50-55406), Hydroxybenzyl-(meth)acrylamiden (DE-A 38 20 699 = US-A 5 068 163) oder Hydroxynaphthyl-(meth)acrylamiden, sowie Copolymere von Hydroxyphenylmaleimiden (EP-A 0 187 517) beschrieben. Bekannt als alkalilösliche Bindemittel in strahlungsempfindlichen Gemischen sind auch Homo- und Copolymere mit Halogenmethyleinheiten sowie Homo- und Copolymere aus Monomeren mit N-H-aciden Gruppen, beispielsweise aus N-Methacryl-sulfonamiden (DE-A 37 42 387) oder aus Sulfamoylphenyl-(meth)acrylaten oder N-Sulfamoylphenyl-(meth)acrylamiden (EP-A 0 330 239 und EP-A 0 544 264).

[0009] Mit Ausnahme der genannten Polymere mit Einheiten aus Hydroxyphenylacrylamiden oder mit Einheiten, die N-H-acide Gruppen enthalten, hat keines der bekannten Bindemittel bislang eine praktische Anwendung gefunden. Die Gründe hierfür sind schlechtes Entwicklungsverhalten, zu hoher Entwicklerverbrauch, Beeinträchtigung des Belichtungscontrastes und aufwendige Herstellung der Monomere. Gegen Reinigungs- und Feuchtmittel auf Lösemittelbasis sind auch Bindemittel mit Hydroxyphenylacrylamideinheiten nicht resistent genug. Bindemittel mit N-H-aciden Gruppen sind selbst nach einer thermischen Behandlung nicht ausreichend stabil, um eine hohe Druckauflage zuzulassen.

[0010] Es bestand daher die Aufgabe, ein Polymer bereitzustellen, das als Bindemittel in einem strahlungsempfindlichen Gemisch eingesetzt werden kann. Das damit hergestellte Aufzeichnungsmaterial soll gute Verarbeitungseigenschaften aufweisen. Die daraus resultierenden Flachdruckplatten sollen hohe Druckauflagen erzielen und resistent sein gegen Reinigungschemikalien.

[0011] Gelöst wird die Aufgabe durch ein Polymer, das Einheiten aus N-(4-Sulfamoylphenyl)-maleimid enthält. Gegenstand der Erfindung ist demgemäß ein Homooder Copolymer, das Einheiten der Formel I enthält



(I)

worin

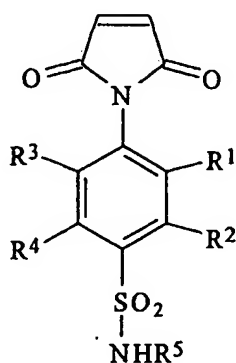
R^1 , R^2 , R^3 , und R^4 gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoff- oder Halogenatom, eine Hydroxy-, Alkoxy-, Alkyl- oder Arylgruppe, eine unsubstituierte oder substituierte Alkyl- oder Arylgruppe bedeuten und

R^5 ein Wasserstoffatom, eine Alkyl- oder Alkanoylgruppe, eine Gruppe der Formel $C(=NH)-NH-R^1$ oder einen iso- oder heterocyclischen, gesättigten oder ungesättigten, unsubstituierten oder substituierten Rest mit 1 bis 20 C-Atomen darstellt.

[0012] Die isocyclischen oder heterocyclischen Reste R^5 können auch mehrere (in der Regel zwei bis drei) kondensierte oder nicht-kondensierte Ringe enthalten; bevorzugt sind jedoch mono- und bicyclische Reste. Die Heteroatome in den heterocyclischen Resten sind vorzugsweise Sauerstoff-, Schwefel- und/oder Stickstoffatome. Beispiele für heterocyclische Reste mit einem Ring sind Thiazol-2-yl, Pyridin-2-, -3- und -4-yl sowie Pyrimidin-2- und -4-yl. Die nur gegebenenfalls vorhandenen Substituenten in den Alkyl- und Arylresten R^1 bis R^4 sind insbesondere Halogenatome (speziell Chlor- oder Bromatome) oder Hydroxygruppen, während die Substituenten in dem iso- oder heterocyclischen Rest R^5 bevorzugt Halogenatome, Hydroxy-, Amino-, Alkylamino-, Dialkylamino-, Alkoxy- oder Alkylgruppen sind.

[0013] In einer bevorzugten Ausführungsform stehen R^1 , R^2 , R^3 und R^4 für Wasserstoffatome, Hydroxy- oder Alkylgruppen, bevorzugt (C_1-C_{20}) Alkylgruppen. R^5 ist bevorzugt ein Wasserstoffatom, eine (C_2-C_7) Alkanoylgruppe, insbesondere eine Acetylgruppe, oder der Rest eines monocyclischen Heteroaromaten. R^1 , R^2 , R^3 und R^4 sind besonders bevorzugt Wasserstoffatome oder geradkettige oder verzweigte (C_1-C_6) Alkylgruppen, wie Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Isopropyl-, Butyl-, Isobutyl-, sec.-Butyl-, Pentyl-, 3-Methyl-butyl- oder Hexylgruppen.

[0014] Die Einheiten der Formel I leiten sich ab von Monomeren der Formel II



(II)

worin R^1 bis R^5 die oben angegebene Bedeutung haben.

[0015] Die N-substituierten Maleimide der Formel II lassen sich nach relativ einfachen Verfahren herstellen, beispiels-

weise analog zu dem in der WO 96/41841 beschriebenen. Nach diesem Verfahren wird zunächst ein 4-Amino-benzol-sulfonamid mit Maleinsäureanhydrid in Lösemitteln wie N,N-Dimethylformamid oder N,N-Dimethylacetamid zu der entsprechenden Maleinamidsäure umgesetzt. Diese Maleinamidsäure wird dann in einem Gemisch aus Acetanhydrid und Natriumacetat zum N'-substituierten N-(4-Aminosulfonyl-benzol)-maleimid umgesetzt.

- 5 **[0016]** Neben Einheiten der Formel I können die erfindungsgemäßen Polymere noch Einheiten aus einem oder mehreren anderen Monomeren enthalten, die zur Einstellung bzw. Anpassung der Eigenschaften des Polymers an spezielle Erfordernisse dienen. Beispiele für "andere Monomere" sind (Meth)acrylsäurealkylester, -arylester oder - (hetero)aralkylester, wie Phenyl-, Benzyl-, Furfuryl- oder Methylmethacrylat, hydroxylgruppenhaltige Ester der (Meth)acrylsäure (wie Hydroxyethyl(meth)acrylat), Alkylvinylester oder -ether (wie Vinylacetat oder Vinylmethylether),
 10 Styrol oder substituierte Styrole (wie α -Methylstyrol oder Vinyltoluol), (Meth)acrylnitril, unsubstituiertes oder substituiertes (Meth)acrylamid, N-Phenylmaleimid und Vinylamide wie N-Vinyl-pyrrolidon, N-Vinyl-caprolactam oder N-Methyl-N-vinyl-acetamid. Bevorzugt sind Ester der (Meth)acrylsäure, (Meth)acrylnitril, N-substituierte Acrylamide und gegebenenfalls substituierte Styrole. Besonders bevorzugt sind Einheiten, die aromatische Gruppen enthalten, wie Benzyl(meth)acrylat, Benzylmethacrylamid, N-(Meth)acryloylaminomethylphthalimid und gegebenenfalls substituierte
 15 Styrole. Die Bezeichnung "(Meth)acrylsäure" steht hier - wie auch im folgenden - für "Acrylsäure und/oder Methacrylsäure". Entsprechendes gilt für (Meth)acrylnitril, (Meth)acrylamid, (Meth)acryloyl-, -(meth)acrylat usw.

- [0017]** Das Molekulargewicht M_w des erfindungsgemäßen Polymers beträgt allgemein 1.000 bis 100.000, bevorzugt 5.000 bis 50.000, besonders bevorzugt 10.000 bis 30.000 (bestimmt mittels GPC anhand eines Polystyrol-Standards). Der Anteil an Einheiten der Formel I in dem Polymer liegt bei 10 bis 90 mol-%, bevorzugt bei 25 bis 65 mol-%, besonders
 20 bevorzugt bei 30 bis 50 mol-%.

- [0018]** Die weiteren Einheiten können noch reaktionsfähige Gruppen enthalten, wie das beispielsweise bei Einheiten aus N,N'-Methylen-bis-methacrylamid der Fall ist. Sie können auch thermisch vernetzbaren Gruppen enthalten, beispielsweise aktivierte Gruppen der Formel $-CH_2-OR$ (s. EP-A 184 044). Zu Copolymeren mit reaktiven Seitengruppen führen auch Monomere mit Epoxideinheiten, insbesondere Glycidylmethacrylat, oder Monomere mit seitenständigen
 25 verkappten Isocyanateinheiten. Der Anteil dieser reaktiven Monomereinheiten im erfindungsgemäßen Polymer beträgt bis zu 5 mol-%, bevorzugt 1 bis 4 mol-%.

- [0019]** Die Homo- oder Copolymerisation der Monomere gemäß Formel II läßt sich nach Methoden durchführen, die dem Fachmann an sich bekannt sind, beispielsweise in Gegenwart eines Polymerisationsinitiators, wie Azo-bis-isobutyronitril oder Dibenzoylperoxid, in organischen Lösemitteln bei erhöhten Temperaturen während eines Zeitraums von
 30 1 bis 20 Stunden. Daneben ist aber auch eine Suspensions-, Emulsions-, Fällungs- oder Massepolymerisation möglich, die auch durch Strahlung, Hitze oder ionische Initiatoren ausgelöst werden kann.

- [0020]** Gegenstand der Erfindung ist ferner ein positiv oder negativ arbeitendes strahlungsempfindliches Gemisch, das a) ein in Wasser unlösliches, in wäßrigalkalischer Lösung dagegen lösliches oder zumindest quellbares Bindemittel und b) mindestens eine strahlungsempfindliche Verbindung enthält. Es ist dadurch gekennzeichnet, daß das Bindemittel
 35 das erfindungsgemäße Polymer umfaßt oder daraus besteht. Der Anteil des erfindungsgemäßen Polymers beträgt 10 bis 95 Gew.-%, bevorzugt 30 bis 80 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der nichtflüchtigen Bestandteile des Gemisches.

- [0021]** Als strahlungsempfindliche Verbindung für positiv arbeitende Gemische, die für eine Belichtung im Wellenlängenbereich von 350 bis 450 nm bestimmt sind, kann eine 1,2-Chinondiazid-Verbindung gewählt werden. Weiterhin eignen sich dafür Kombinationen von Verbindungen, die bei Bestrahlung eine starke Säure bilden, und Verbindungen, die
 40 mindestens eine durch eine Säure spaltbare C-O-C-Bindung enthalten. Gemische, die mit IR-Strahlung im Bereich von 750 bis 1100 nm belichtbar sein sollen, enthalten als thermischen Sensibilisator beispielsweise Ruß bei Breitbandsensibilisierung oder Methinfarbstoffe als spektrale Sensibilisatoren.

- [0022]** Für negativ arbeitende Gemische kann als strahlungsempfindliche Komponente entweder ein Diazoniumpolykondensationsprodukt oder ein radikalisch polymerisierbares System, bestehend aus Photoinitiatoren und ethylenisch ungesättigten Verbindungen, die radikalisch polymerisierbar sind, oder eine Kombination dieser Komponenten,
 45 eingesetzt werden.

[0023] Als strahlungsempfindliche Komponenten eignen sich auch positiv-arbeitende Photohalbleiter oder ein Gemisch von Photohalbleitern und Sensibilisatoren.

- 50 **[0024]** Die 1,2-Chinondiazide sind bevorzugt 1,2-Naphthochinon-2-diazid-4- oder -5-sulfonsäureester oder -amide. Davon wiederum sind die Ester aus 1,2-Naphthochinon-2-diazid-4- oder -5-sulfonsäure und 2,5-Dihydroxy-benzophenon, 2,3,4-Trihydroxybenzophenon, 2,3,4-Trihydroxy-4'-methyl-benzophenon, 2,3,4-Trihydroxy-4'-methoxy-benzophenon, 2,3,4,4'-Tetrahydroxy-benzophenon, 2,3,4,2',4'-Pentahydroxy-benzophenon, 5,5'-Dialkanoyl-2,3,4,2',3',4'-hexahydroxy-diphenylmethan (speziell 5,5'-Diacetyl-2,3,4,2',3',4'-hexahydroxy-diphenylmethan) oder 5,5'-Dibenzoyl-
 55 2,3,4,2',3',4'-hexahydroxy-diphenylmethan bevorzugt. Die Polyhydroxyverbindungen sind dabei in der Regel partiell verestert. Der Anteil der 1,2-Chinondiazidverbindung(en) beträgt allgemein 3 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 7 bis 35 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der nichtflüchtigen Bestandteile des Gemisches.

[0025] Es ist auch möglich, die 1,2-Chinondiazidverbindungen in Form ihrer Ester oder Amide mit den erfindungs-

gemäß Polymeren einzusetzen, wenn diese umsetzbare Hydroxy- oder Aminogruppen enthalten. Die Veresterung/Amidierung der entsprechenden 1,2-Chinondiazidsulfon- oder -carbonsäuren mit den Hydroxy- und/oder Aminogruppen der zugrunde liegenden Polymere erfolgt dabei nach Verfahren, die dem Fachmann bekannt sind.

[0026] Besonders geeignete säurespaltbare Verbindungen sind

5

A) solche mit mindestens einer Orthocarbonsäureester- und bzw. oder Carbonsäureamidacetalgruppierung, wobei die Verbindungen auch polymeren Charakter haben und die genannten Gruppierungen als verknüpfende Elemente in der Hauptkette oder als seitenständige Substituenten auftreten können,

10

B) Oligomer- und Polymerverbindungen mit wiederkehrenden Acetal- und/oder Ketalgruppierungen in der Hauptkette und

C) Verbindungen mit mindestens einer Enolether- oder N-Acyliminocarbonatgruppierung.

[0027] Durch Säure spaltbare Verbindungen des Typs A) als Komponenten strahlungsempfindlicher Gemische sind in der EP-A 0 022 571 ausführlich beschrieben. Gemische, die Verbindungen des Typs B) enthalten, sind in der DE-C 23 06 248 und der DE-C 27 18 254 offenbart. Verbindungen des Typs C) sind aus der EP-A 0 006 626 und 0 006 627 bekannt. Der Anteil der spaltbaren Verbindung beträgt allgemein 5 bis 70 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 40 Gew.-%.

[0028] Als strahlungsempfindliche Komponente, die beim Bestrahlen vorzugsweise starke Säure bildet bzw. abspaltet, ist eine große Anzahl von bekannten Verbindungen und Mischungen, wie Phosphonium-, Sulfonium- und Iodoniumsalzen, Halogenverbindungen und Organometall-Organohalogen-Kombinationen geeignet.

[0029] Die genannten Phosphonium-, Sulfonium- und Iodoniumverbindungen werden in der Regel eingesetzt in Form ihrer in organischen Lösemitteln löslichen Salze, meist als Abscheidungsprodukt mit komplexen Säuren wie Borfluorwasserstoffsäure, Hexafluorphosphor-, Hexafluorantimon- und -arsensäure.

[0030] Grundsätzlich sind als halogenhaltige strahlungsempfindliche und Halogenwasserstoffsäure bildende Verbindungen alle auch als photochemische Radikalstarter bekannten organischen Halogenverbindungen, beispielsweise solche mit mindestens einem Halogenatom an einem Kohlenstoffatom oder an einem aromatischen Ring brauchbar. Von diesen Verbindungen sind die s-Triazinderivate mit Halogenmethylgruppen, insbesondere Trichlormethylgruppen, und einem aromatischen bzw. ungesättigten Substituenten im Triazin-Kern gemäß DE-C 27 18 259 (= US-A 4 189 323) bevorzugt. Ebenso geeignet sind 2-Trihalogenmethyl[1,3,4]oxadiazole. Die Wirkung dieser halogenhaltigen Verbindungen kann auch durch bekannte Sensibilisatoren spektral beeinflusst und gesteigert werden.

[0031] Die Menge des Starters kann je nach seiner chemischen Natur und der Zusammensetzung der Schicht ebenfalls sehr verschieden sein. Günstige Ergebnisse erzielt man, wenn der Anteil des Starters etwa 0,1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,2 bis 5 Gew.-%, beträgt, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der nichtflüchtigen Anteile der Schicht. Besonders für Kopierschichten von Dicken über 0,01 mm empfiehlt es sich, relativ wenig Säurespender zu verwenden.

[0032] Um eine Sensibilisierung gegenüber IR-Strahlung zu erhalten, eignen sich Rußdispersionen im oben beschriebenen polymeren Bindemittel. Unter IR-sensitiv soll hier- wie allgemein üblich- verstanden werden, daß das Gemisch bzw. die daraus gebildete Schicht für Strahlung mit einer Wellenlänge von 700 bis 1100 nm sensitiv ist. Rußpigmente eignen sich deshalb besonders als IR-absorbierende Komponente, da sie über einen breiten IR-Wellenlängenbereich absorbieren. Es können aber auch andere Verbindungen, die im IR-Bereich absorbieren, wie geeignet substituierte Phthalocyanine (z.B. PRO-JET 830 oder Projet 950 NP der Firma Zeneca) oder Methinfarbstoffe, zur IR-Sensibilisierung benutzt werden. Für IR-Strahlung sensitive Gemische sind aus den DE-A 197 12 323, DE-A 197 39 302, EP-A 0 625 728 und 0 780 239 bekannt.

[0033] Geeignete Diazoniumpolykondensationsprodukte sind dem Fachmann bekannt. Sie können auf übliche Weise durch Kondensation eines Diazomonomers (EP-A 0 152 819) mit einem Kondensationsmittel, wie Formaldehyd, Acetaldehyd, Propionaldehyd, Butyraldehyd, Isobutyraldehyd oder Benzaldehyd oder Aldehyden mit aciden Einheiten, wie *para*-Formyl-benzoesäure, hergestellt werden. Weiterhin lassen sich Mischkondensate verwenden, die außer den Diazoniumverbindungen noch andere, nicht lichtempfindliche Einheiten enthalten, die von kondensationsfähigen Verbindungen abgeleitet sind, insbesondere von aromatischen Aminen, Phenolen, Phenolethern, aromatischen Thioethern, aromatischen Kohlenwasserstoffen, aromatischen Heterocyclen oder organischen Säureamiden, die auch mit aciden Einheiten substituiert sein können. Besonders bevorzugte Diazoniumpolykondensationsprodukte sind Umsetzungsprodukte von Diphenylamin-4-diazoniumsalzen, die gegebenenfalls eine Methoxygruppe in dem die Diazogruppe tragenden Phenylrest enthalten, mit Formaldehyd oder 4,4'-Bis-methoxymethyldiphenylether. Als Anion dieser Diazoharze eignen sich besonders aromatische Sulfonate, wie Toluol-4-sulfonat oder Mesitylsulfonat. Der Anteil an Diazoniumpolykondensationsprodukt(en) beträgt vorzugsweise 3 bis 60 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der nichtflüchtigen Bestandteile des lichtempfindlichen Gemisches.

[0034] Die negativ arbeitende lichtempfindliche Komponente kann auch ein radikalisch polymerisierbares System sein. Dieses setzt sich zusammen aus Photoinitiatoren, die im Bereich von 300 bis 1100 nm absorbieren, und radikalisch polymerisierbaren ethylenisch ungesättigten Bestandteilen. Als Photoinitiatoren eignen sich beispielsweise Grundkörper bzw. Derivate von Acetophenon, Benzophenon, Trichlormethyl-[1,3,5]triazin, Benzoin, Benzoinethern,

Benzoinketalen, Xanthon, Thioxanthon, Acridin, Porphyrin oder Hexaaryl-bisimidazol. Diese können in Verbindung mit einem unter Umständen substituierten Metallocen eingesetzt werden (EP-A 0 364 735). Der radikalisch polymerisierbare Bestandteil ist ein Acryl- oder Methacrylsäurederivat mit einer oder mehreren ungesättigten Gruppen, vorzugsweise Ester der (Meth)acrylsäure in Form von Monomeren, Oligomeren oder Präpolymeren. Er kann in fester oder in flüssiger Form vorliegen, wobei feste und zähflüssige Formen bevorzugt sind. Zu den Verbindungen, die als Monomer geeignet sind, zählen beispielsweise Trimethylolpropantri(meth)acrylat, Pentaerythrithexa(meth)acrylat, Dipentaerythritpenta(meth)acrylat, Dipentaerythrithexa(meth)acrylat, Pentaerythrittetra(meth)acrylat, 1,1,1,3,3,3-Hexamethylolpropan-tetra(meth)acrylat (auch bezeichnet als "Ditrimethylolpropan-tetra(meth)acrylat"), Diethylenglykoldi(meth)acrylat, Triethylenglykoldi(meth)acrylat oder Tetraethylenglykoldi(meth)acrylat. Besonders bevorzugte radikalisch polymerisierbare, ethylenisch ungesättigte Verbindungen sind Acrylsäureester oder Alkylacrylsäureester mit mindestens einer bei Belichtung in Gegenwart des Initiators photooxydierbaren Gruppe z. B. einer Amino-, Harnstoff- Thio- oder Enolgruppe sowie die Umsetzungsprodukte von Triethanolamin oder N,N'-(2-hydroxy-ethyl)-piperidin mit Isocyanatoethyl-methacrylat oder von Triethanolamin und 2,2,4-Trimethyl-hexamethylen-diisocyanat mit Glycidylacrylat. Geeignete Oligomere bzw. Präpolymere sind (Meth)acrylat-Gruppen enthaltende Polyurethane, Epoxidharze oder Polyester, daneben auch ungesättigte Polyesterharze.

[0035] Der Anteil der Photoinitiatoren beträgt bevorzugt 0,5 bis 20 Gew.-%, der der radikalisch polymerisierbaren Verbindung 5 bis 80 Gew.-%, jeweils bezogen auf Gesamtgewicht der nichtflüchtigen Bestandteile des lichtempfindlichen Gemisches.

[0036] Eine Kombination der Diazoniumpolykondensationsprodukte mit einem radikalisch polymerisierbaren System bestehend aus Photoinitiatoren und ethylenisch ungesättigten Verbindungen, die radikalisch polymerisierbar sind, kann für bestimmte Anwendungen Vorteile bringen. Solche Hybridsysteme enthalten vorzugsweise 1 bis 50 Gew.-% Diazoniumpolykondensationsprodukte, 0,5 bis 20 Gew.-% Photoinitiatoren sowie 5 bis 80 Gew.-% der radikalisch polymerisierbaren Verbindungen.

[0037] Die erfindungsgemäßen Polymere eignen sich auch in elektrophotographischen Schichten wie sie beispielsweise in den EP-A 0 157 241 und 0 324 180 beschrieben sind. Als Photohalbleiter können z. B. Derivate des Oxadiazols oder geeignet substituierte Triphenylene eingesetzt werden.

[0038] Zusätzlich können noch zahlreiche andere Oligomere und Polymere mitverwendet werden, z.B. Phenolharze vom Novolaktyp oder Vinylpolymere wie Polyvinylacetale, Poly(meth)acrylate, Polyvinylether und Polyvinylpyrrolidone, die gegebenenfalls selbst durch Comonomere modifiziert sind.

[0039] Zur Darstellung eines bildmäßigen Farbkontrastes unmittelbar nach der Belichtung enthalten die Schichten darüber hinaus noch eine Kombination von Indikatorfarbstoffen und strahlungsempfindlichen Komponenten, die beim Belichten starke Säuren bilden, wie oben beschrieben.

[0040] Die Menge des photochemischen Säurespenders kann, je nach seiner chemischen Natur und der Zusammensetzung der Schicht, ebenfalls sehr verschieden sein. Günstige Ergebnisse werden erhalten mit etwa 0,1 bis zu 10 Gew.-%, bezogen auf den Gesamtgewicht der nichtflüchtigen Bestandteile der Schicht.

[0041] Als Indikatorfarbstoffe haben sich kationische Farbstoffe wie Triphenylmethanfarbstoffe insbesondere in der Form ihrer Carbinolbasen und die Methinfarbstoffe besonders bewährt.

[0042] Ferner können dem strahlungsempfindlichen Gemisch noch lösliche oder auch feinteilige, dispergierbare Farbstoffe sowie UV-Absorber, Tenside, Polyglykolderivate und Pigmente zugesetzt werden. Die günstigsten Mengenverhältnisse der Komponenten lassen sich im Einzelfall durch Vorversuche leicht ermitteln.

[0043] Die Erfindung betrifft auch ein strahlungsempfindliches Aufzeichnungsmaterial aus einem Schichtträger und einer strahlungsempfindlichen Schicht, die aus dem erfindungsgemäßen Gemisch besteht.

[0044] Zur Beschichtung eines geeigneten Schichtträgers werden die Gemische im allgemeinen in einem Lösemittel gelöst. Die Wahl der Lösemittel ist auf das vorgesehene Beschichtungsverfahren, die Schichtdicke und die Trocknungsbedingungen abzustimmen. Geeignete Lösemittel für das erfindungsgemäße Gemisch sind insbesondere stark polare Lösemittel wie Dimethylsulfoxid, Tetramethylensulfon (Sulfolan), N-Methylpyrrolidon, N-Hydroxyethyl-pyrrolidon, N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, γ -Butyrolacton, Aceto- oder Butyronitril, 2-Nitro-propan oder Nitromethan, Ethylen- oder Propylencarbonat. Bevorzugt werden diese Lösemittel im Gemisch mit Ketonen (wie Aceton und Methyl-ethylketon), chlorierten Kohlenwasserstoffen (wie Trichlorethylen und 1,1,1-Trichlorethan), Alkoholen (wie Methanol, Ethanol oder Propanol), Ethern (wie Tetrahydrofuran), Alkoholethern (wie Ethylen- oder Propylenglykolmonomethylether) und Estern (wie Methyl- oder Ethylacetat, Ethylen- oder Propylenglykolmonomethyletheracetat) verwendet. Prinzipiell sind alle Lösemittel oder Lösemittelmischungen verwendbar, die mit den Schichtkomponenten nicht irreversibel reagieren.

[0045] Als Schichtträger für Schichtdicken unter ca. 10 μ m werden meist Metalle verwendet. Für Offsetdruckplatten eignet sich walzblankes, mechanisch und/oder elektrochemisch aufgerauhtes und gegebenenfalls anodisiertes Aluminium. Das Trägermaterial kann zudem noch chemisch vorbehandelt sein, z.B. mit Polymeren oder Polykondensaten, die Einheiten mit Phosphon-, Carbon- oder Sulfonsäuregruppen aufweisen und daneben noch Einheiten mit basischen Gruppen, z.B. Aminogruppen, enthalten können. Zur Vorbehandlung eignen sich ferner Silikate, Phosphate, Fluoride

oder Fluorokomplexe. Auch Kombinationen solcher Vorbehandlungen sind möglich.

[0046] Die Beschichtung des Schichtträgers erfolgt in bekannter Weise durch Aufschleudern, Sprühen, Tauchen, Walzen, mittels Breitschlitzdüsen, Rakeln oder durch Gießer-Antrag.

[0047] Zum Belichten können die üblichen Lichtquellen wie Röhrenlampen, Xenonimpulslampen, metallhalogeniddotierte Quecksilberdampf-Hochdrucklampen und Kohlebogenlampen verwendet werden.

[0048] Unter Belichtung bzw. Bestrahlung ist in dieser Beschreibung die Einwirkung aktinischer elektromagnetischer Strahlung in Wellenlängenbereichen unterhalb etwa 1100 nm zu verstehen. Alle in diesem Wellenlängenbereich emittierenden Strahlungsquellen sind prinzipiell geeignet.

[0049] Vorteilhaft sind auch Laserbestrahlungsgeräte, insbesondere automatische Verarbeitungsanlagen, die als Strahlungsquelle z.B. einen Argon- einen Krypton-Ionen-Laser, einen frequenzverdoppelten Nd-YAG-Laser oder eine Laser-Diode enthalten.

[0050] Die Bestrahlung kann ferner mit Elektronenstrahlen erfolgen. In diesem Fall können auch im üblichen Sinne nicht lichtempfindliche, säurebildende Verbindungen als Initiatoren der Solubilisierungsreaktion eingesetzt werden, z.B. halogenierte aromatische Verbindungen oder halogenierte polymere Kohlenwasserstoffe. Auch Röntgenstrahlen eignen sich zur Bilderzeugung.

[0051] Die bildmäßig belichtete oder bestrahlte Schicht kann in bekannter Weise mit praktisch den gleichen Entwicklern, wie sie für handelsübliche Schichten und Kopierlacke bekannt sind, entwickelt werden. Die erfindungsgemäßen Aufzeichnungsmaterialien können auf spezielle Entwickler und programmierte Sprühentwicklungsgeräte abgestimmt werden. Die wäßrigen Entwicklerlösungen können zum Beispiel Alkaliphosphate, -silikate oder -hydroxide und ferner Netzmittel sowie gegebenenfalls kleinere Anteile organischer Lösemittel enthalten. In bestimmten Fällen sind auch Lösemittel/Wasser-Gemische als Entwickler brauchbar. Die Wahl des günstigsten Entwicklers kann durch Versuche mit der jeweils verwendeten Schicht ermittelt werden. Bei Bedarf kann die Entwicklung mechanisch unterstützt werden.

[0052] Zur weiteren Verfestigung der Kopierschicht kann das erfindungsgemäße Aufzeichnungsmaterial nach bildmäßiger Belichtung und Entwicklung mit einer wäßrig-alkalischen Lösung - gegebenenfalls mit einem hydrophilen Schutzfilm überzogen - auf erhöhte Temperatur erwärmt oder nachbelichtet werden. Bei diesem als "Einbrennen" bekannten Verfahren wird das entwickelte Aufzeichnungsmaterial in der Regel für 0,5 bis 60 Minuten auf eine Temperatur von 150 bis 280 °C erwärmt.

[0053] Im folgenden werden Beispiele für bevorzugte Ausführungsformen angegeben. In den Beispielen steht Gt für "Gewichtsteil(e)".

Synthesebeispiel 1 für Monomere gemäß Formel II

[0054] 1 mol Maleinsäureanhydrid wurde in 150 ml Lösemittel gelöst. Unter Eiskühlung wurde 1 mol des jeweiligen 4-Amino-benzolsulfonamids in 800 ml des Lösemittels zutropft. Nach beendeter Zugabe wurde ein Tag bei Raumtemperatur gerührt und dann die Maleinamidsäure in Wasser ausgefällt. Die Maleinamidsäure wurde im Vakuum getrocknet und dann mit 900 ml Acetanhydrid und 50 g Natriumacetat drei Stunden auf 70°C erhitzt. Das substituierte Maleimid wurde in Wasser ausgefällt und im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute über beide Stufen betrug zwischen 80 und 95% der Theorie. Nach dieser Vorschrift wurden erhalten:

40 Monomer 1: 4-Maleimido-benzolsulfonamid, hergestellt aus Maleinsäureanhydrid und Sulfanilamid (= 4-Amino-benzolsulfonamid); (Formel II: $R^1 = R^2 = R^3 = R^4 = R^5 = H$)

1H -NMR (200 MHz; DMSO- d_6): 7,25 (s; 2H), 7,65 (d; 2H), 8,05 (d; 2H)

45

50

| | | |
|-------------------|------------|-----------------|
| Elementaranalyse: | C: 47,58 % | (ber.: 47,57 %) |
| | H: 3,14 % | (ber.: 3,17 %) |
| | N: 11,15 % | (ber.: 11,10 %) |

Monomer 2: N-Thiazol-2-yl-4-maleimido-benzolsulfonamid, hergestellt aus Maleinsäureanhydrid und Sulfanilsäure-N-(thiazol-2-yl)-amid (= Sulfathiazol); (Formel II: $R^1 = R^2 = R^3 = R^4 = H$, $R^5 = \text{Thiazol-2-yl}$)

55

1H -NMR (200 MHz; DMSO- d_6): 6,85 (d; 1H), 7,25 (s; 2H), 7,30 (d, 1H), 7,95 (d, 2H)

| | | |
|-------------------|------------|-----------------|
| Elementaranalyse: | C: 46,28 % | (ber.: 46,38 %) |
| | H: 2,75 % | (ber.: 2,68 %) |
| | N: 12,48 % | (ber.: 12,49 %) |

- 10 Monomer 3: N-(4,6-Dimethyl-pyrimidin-2-yl)-4-maleimido-benzolsulfonamid, hergestellt aus Maleinsäureanhydrid und Sulfanilsäure-N-(4,6-dimethylpyrimidin-2-yl)-amid (= Sulfadimidin); (Formel II: $R^1 = R^2 = R^3 = R^4 = H$, $R^5 = 4,6$ -Dimethyl-pyrimidin-2-yl)

1H -NMR (200 MHz; DMSO- d_6): 2,30 (s; 6H), 6,75 (s; 1H), 7,25 (s; 2H), 7,55 (d; 2H), 8,10 (d; 2H)

| | | |
|-------------------|------------|-----------------|
| Elementaranalyse: | C: 53,54 % | (ber.: 53,58 %) |
| | H: 3,95 % | (ber.: 3,91 %) |
| | N: 15,65 % | (ber.: 15,63 %) |

- 25 Monomer 4: N-Acetyl-4-maleimido-benzolsulfonamid, hergestellt aus Maleinsäureanhydrid und Sulfacetamid; (Formel II: $R^1 = R^2 = R^3 = R^4 = H$, $R^5 = CO-CH_3$)

1H -NMR (200 MHz; DMSO- d_6): 1,95 (s; 3H), 7,25 (s; 2H), 7,65 (d; 2H), 8,00 (d; 2H)

| | | |
|-------------------|------------|-----------------|
| Elementaranalyse: | C: 48,81 % | (ber.: 48,93 %) |
| | H: 3,44 % | (ber.: 3,40 %) |
| | N: 9,53 % | (ber.: 9,51 %) |

Synthesebeispiel 2 für Monomere gemäß Formel II

- 40 [0055] 1 mol Maleinsäureanhydrid wurde in 700 ml Lösemittel gelöst. Unter Eiskühlung wurde 1 mol des jeweiligen 4-Amino-benzolsulfonamids portionsweise zugegeben. Nach beendeter Zugabe wurde ein Tag bei Raumtemperatur gerührt. Dann wurden 900 ml Acetanhydrid und 50 g Natriumacetat zugegeben und das Reaktionsgemisch eine Stunde auf 45°C erhitzt. Das substituierte Maleimid wurde in Wasser ausgefällt und im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute über beide Stufen betrug zwischen 80 und 95% der Theorie. Nach dieser Vorschrift wurden erhalten:

- 45 Monomer 5 : 4-Maleimido-2,5-dimethoxy-N-methylbenzolsulfonamid, hergestellt aus Maleinsäureanhydrid und 4-Amino-2,5-dimethoxy-N-methylbenzolsulfonamid); ($R^1 = R^4 = OCH_3$; $R^2 = R^3 = H$; $R^5 = CH_3$)

1H -NMR (400 MHz; DMSO- d_6): 3,3 (s; 6H), 3,75 (d; 3H), 7,25 (s; 2H), 7,40 (s; 1H), 7,55 (s; 1H)

| | | |
|-------------------|------------|-----------------|
| Elementaranalyse: | C: 47,74 % | (ber.: 47,81 %) |
| | H: 4,44 % | (ber.: 4,29 %) |
| | N: 8,65 % | (ber.: 8,58 %) |

- Monomer 6: 4-Maleimido-sulfaguanidin, hergestellt aus Maleinsäureanhydrid und Sulfaguanidin ($R^1 = R^3 = R^2 = R^4 =$

H, R⁵ = CNH-NH₂)

¹H-NMR (400 MHz; DMSO-d₆): 7,25 (s; 2H), 7,65 (d, 2H), 8,15 (d, 2H)

| | | |
|-------------------|------------|-----------------|
| Elementaranalyse: | C: 45,20 % | (ber.: 44,21 %) |
| | H: 4,47 % | (ber.: 3,40 %) |
| | N: 19,13 % | (ber.: 19,03 %) |

Synthesebeispiel für Polymere mit Monomereinheiten gemäß Formel I:

[0056] Die Monomeren wurden in einem der oben genannten stark polaren Lösemittel gelöst, so daß eine Lösung mit einem Feststoffgehalt von 25 Gew-% erhalten wurde. Diese wurde auf 80 °C erhitzt. Unter Argon-Inertisierung wurden dann 3 mol-% Azo-bis-isobutyronitril, bezogen auf die Gesamtmonomerzusammensetzung, innerhalb 30 Minuten zugegeben. Die Lösungen wurden noch ca. 7 Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Mit den Monomeren der Tabelle 1 wurden nach dieser Vorschrift die in Tabelle 2 aufgeführten Polymere erhalten.

Tabelle 1

| Monomer Nr. | Chemische Bezeichnung |
|---|--|
| 1 | 4-Maleimido-benzolsulfonamid |
| 2 | 4-Maleimido-N-thiazol-2-yl-benzolsulfonamid |
| 3 | N-(4,6-Dimethyl-pyrimidin-2-yl)-4-maleimido-benzolsulfonamid |
| 4 | N-Acetyl-4-maleimido-benzolsulfonamid |
| 5 | 4-Maleimido-2,5-dimethoxy-N-methyl-benzolsulfonamid |
| 6 | 4-Maleimido-sulfaguanidin |
| 7 | N-Phthalimidomethyl-methacrylamid |
| 8 | N-(4-Hydroxy-phenyl)-methacrylamid |
| 9 | Styrol |
| 10 | Benzylmethacrylat |
| 11 | (2-Hydroxy-phenyl)-methacrylat |
| 12 | 4-Acryloylamino-benzolsulfonamid |
| 13 | 4-Hydroxystyrol |
| 14 | N-(3,5-Dimethyl-4-hydroxy-benzyl)-methacrylamid |
| 15 | N-Phenyl-maleimid |
| Maleimido = (2,5-Dioxo-2,5-dihydro-pyrrol-1-yl) | |

Tabelle 2

| Polymer Nr. | Monomer A | Monomer B | Monomer C |
|-------------|-----------|-----------|-----------|
| 1 | 1 (50) | 9 (50) | |
| 2 | 2 (50) | 9 (50) | |
| 3 | 3 (50) | 9 (50) | |

EP 0 933 682 A2

Tabelle 2 (fortgesetzt)

| Polymer Nr. | Monomer A | Monomer B | Monomer C | |
|--|-------------------------------|-----------|-----------|---------|
| 4 | 4 (50) | 9 (50) | | |
| 5 | 1 (40) | 7 (60) | | |
| 6 | 2 (50) | 7 (50) | | |
| 7 | 2 (40) | 7 (60) | | |
| 8 | 3 (60) | 7 (40) | | |
| 9 | 4 (60) | 7 (40) | | |
| 10 | 4 (60) | 10 (40) | | |
| 11 | 3 (50) | 10 (50) | | |
| 12 | 1 (60) | 11 (40) | | |
| 13 | 3 (60) | 11 (40) | | |
| 14 | 5 (60) | 15 (25) | | 10 (15) |
| 15 | 6 (60) | 7 (40) | | 10 (20) |
| 16 | 3 (60) | 15 (30) | | |
| 17 | 5 (70) | 7 (30) | | |
| 18 | 4 (70) | 10 (30) | | |
| 19V | 8 (100) gemäß JP-A2 51-36129 | | | |
| 20V | 12 (100) gemäß EP-A 0 330 239 | | | |
| 21V | 13 (100) gemäß DE-A 38 20 699 | | | |
| 22V | 14 (100) gemäß DE-A 23 22 230 | | | |
| 23V | 11 (100) gemäß JP-A2 50-55406 | | | |
| (....) = Anteil des Monomers in mol-% in der Ausgangsmo- nomerzusammensetzung | | | | |

[0057] Das mittlere Molekulargewicht M_w (bestimmt durch Gel-Permeations-Chromatographie [GPC] anhand eines Polystyrol-Standards) lag bei den Polymeren 1 bis 13 im Bereich von 10.000 bis 30.000, das Molekulargewicht M_n im Bereich von 3.000 bis 10.000.

Beispiel 1

[0058] Eine in Salzsäure elektrolytisch aufgerauhte (RZ-Wert nach DIN 4768 5,0 μm), in Schwefelsäure zwischengebeizte und anodisierte (Oxidgewicht 3,5 g/m^2) und mit phosphonomethyliertem Polyethylenimin und mit Polyvinylphosphonsäure (entsprechend DE 44 23 140) hydrophilierte Aluminiumfolie der Stärke 300 μm wurde mit folgender Lösung schleuderbeschichtet:

7,8 Gt Bindemittel (vgl. Tabelle 2),
 3,2 Gt eines Veresterungsproduktes aus 1,5 mol 1,2-Naphthochinon-2-diazid-5-sulfonylchlorid und 1 mol 2,3,4-Trihydroxybenzophenon,
 0,4 Gt 1,2-Naphthochinon-2-diazid-4-sulfonylchlorid,
 0,2 Gt Victoriareinblau (Color Index No. 44 045),
 0,1 Gt eines Kieselgelfüllstoffs einer mittleren Korngröße von 4 μm und
 ad 100 Gt eines Lösemittelgemisches aus Tetrahydrofuran, 1-Methoxypropan-2-ol und Dimethylsulfoxid (50:35:15)

und bei 110 °C getrocknet, anschließend 100 s mit einer 5-kW-Metallhalogenidlampe im Abstand von 110 cm durch eine Testvorlage mit Halbtonelementen (Belichtungskeil "BK 02" der Agfa-Gevaert AG) und Rasterelementen (Belichtungskeil "RK 01" der Agfa-Gevaert AG) belichtet und 60 s in einem Entwickler mit folgender Zusammensetzung entwickelt:

0,4 mol/l Na_2SiO_3
 10 g Natriumbenzoat
 1 g eines Ethylenoxid/Propylenoxid-Copolymers mit einem Molekulargewicht M_w von 1.600
 ad 1 l mit vollentsalztem Wasser ("VE-Wasser").

5

[0059] Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengefaßt, wobei die Abkürzungen in den Tabellen folgende Bedeutung haben:

- SG - Schichtgewicht in g/m^2 ;
 10 LE - Lichtempfindlichkeit beurteilt nach der offenen Stufe des Halbtonstufenkeils;
 AV - Wiedergabe, beurteilt nach der Anzahl der vollständig wiedergegebenen 12 Felder des 60er-Rasters der Testvorlage;
 UV - Stabilität gegen UV-Farben-Waschmittel, nachdem die belichteten und entwickelten Platten 60 Sekunden lang in einer Küvette einem UV-Farbenwaschmittel auf Alkohol-Glykolether/-ester-Basis (UV-Waschmittel W 936 von Zeller & Gmelin) ausgesetzt und anschließend die Bildschädigungen gravimetrisch beurteilt wurden:
 15
 + = Schichtabtrag geringer 10%; schwacher Angriff;
 0 = Schichtabtrag zwischen 10 und 30%; mittlerer Angriff;
 - = Schichtabtrag größer 30% starker Angriff oder vollständiger Schichtabtrag
 20
 TD - Thermisches Vernetzungsverhalten nachdem auf die Platten eine handelsübliche Einbrenngummierung (RC 99 der Agfa-Gevaert AG) bei 250°C in einem Lacktrockenschrank 8 Minuten eingebrannt und die Resistenz der Platten mit N,N-Dimethyl-formamid gegen stark polare Lösemittel geprüft wurde:
 25
 + = schwacher oder kein Angriff;
 - = starker Angriff oder vollständiger Schichtabtrag.
 DrA - Druckauflagen: Von diesen Platten wurden im nicht thermisch gehärteten Zustand Druckauflagentests in einer Bogenoffsetmaschine durchgeführt. Als Waschmittel wurde nach jeweils 10.000 Drucken das UV-Farbenwaschmittel W 936 von Zeller & Gmelin benutzt:
 30
 + = mehr als 70.000 Exemplare,
 0 = 20 000 bis 70.000 Exemplare,
 - = weniger als 20.000 Exemplare.
 35

40

45

50

55

Tabelle 3

| Beispiel | Polymer | SG | LE | AV | TD | UV | DrA |
|----------|----------|-----|----|------|----|----|-----|
| 1-1 | 1 | 1,8 | 4 | 1-12 | + | + | + |
| 1-2 | 2 | 2,0 | 3 | 1-12 | + | + | + |
| 1-3 | 3 | 2,0 | 4 | 1-12 | + | + | + |
| 1-4 | 4 | 1,9 | 6 | 1-12 | + | + | + |
| 1-5 | 5 | 2,3 | 3 | 1-12 | + | + | + |
| 1-6 | 6 | 1,8 | 5 | 1-12 | + | + | + |
| 1-7 | 7 | 2,0 | 5 | 1-12 | + | + | + |
| 1-8 | 8 | 1,8 | 6 | 1-12 | + | + | + |
| 1-9 | 9 | 1,8 | 5 | 1-12 | + | + | + |
| 1-10 | 10 | 1,9 | 6 | 1-12 | + | + | + |
| 1-11 | 11 | 1,8 | 5 | 1-12 | + | + | + |
| 1-12 | 12 | 2,1 | 4 | 1-12 | + | + | + |
| 1-13 | 10 | 2,0 | 6 | 1-12 | + | + | + |
| 1-14 | 14 | 1,8 | 6 | 1-12 | + | + | + |
| 1-15 | 16 | 2,0 | 5 | 1-12 | + | + | + |
| 1-16 | 17 | 2,1 | 5 | 1-12 | + | + | + |
| 1-17V | 23 | 2,1 | 5 | 1-12 | - | - | - |
| 1-18V | 19 | 2,1 | 5 | 1-12 | - | 0 | 0 |
| 1-19V | 20 | 1,8 | 2 | 1-12 | - | + | + |
| 1-20V | 21 | 2,1 | 5 | 1-12 | + | 0 | 0 |
| 1-21V | 22 | 2,1 | 6 | 1-12 | - | - | - |
| 1-22V | PF-Harz* | 2,2 | 6 | 1-12 | + | - | - |

* bedeutet hier und im Folgenden "Kresol-Formaldehyd-Novolak mit einer Hydroxylzahl von 420 nach DIN 53783/53240 und einem mittleren Molekulargewicht nach GPC von 6.000 (Polystyrol-Standard)"

[0060] Die Ergebnisse zeigen, daß die mit den erfindungsgemäßen Polymeren hergestellten Kopierschichten eine höhere Druckauflage als herkömmliche Positivkopierschichten mit Novolaken als Bindemittel oder mit anderen als Positivbindemittel beschriebenen Polyacrylaten zuließen, daß sie bei gleichzeitiger guter Lichtempfindlichkeit stabil gegen UV-Waschmittel sind, und daß sie durch thermische Nachhärtung auch gegen stark polare Lösemittel resistent werden.

Beispiel 2

[0061] Eine in Salpetersäure elektrolytisch aufgeraute (RZ-Wert nach DIN 4768: 4,5 µm), in Schwefelsäure zwischengebeizte und anodisierte (Oxidgewicht: 3,0 g/m²), mit phosphonomethyliertem Polyethylenimin und mit Polyvinylphosphonsäure (wie in DE-A 44 23 140 beschrieben) hydrophilierte Aluminiumfolie der Stärke 280 µm wurde mit folgender Lösung schleuderbeschichtet:

7,0 Gt Bindemittel (siehe Tabelle 4),
 1,8 Gt eines Veresterungsproduktes aus 3,4 mol 1,2-Naphthochinon-2-diazid-4-sulfonylchlorid und 1 mol Bis-(2,3,4-trihydroxy-5-benzoyl-phenyl)-methan,
 0,2 Gt 2-(4-Styryl-phenyl)-4,6-bis-trichlormethyl-s-triazin,

EP 0 933 682 A2

- 0,18 Gt Victoriareinblau (C.I. 44 045),
 0,7 Gt 4,4'-Dihydroxy-diphenylsulfon,
 0,1 G eines Kieselgefüllstoffs einer mittleren Korngröße von 4 µm,
 0,01 Gt eines Dimethylsiloxan/Ethylenoxid/Propylenoxid-Copolymers und
 5 ad 100 Gt eines Lösemittelgemisches aus Tetrahydrofuran und γ-Butyrolacton (65:35),

und bei 110 °C getrocknet, 50 s belichtet und 60 s mit einem Entwickler folgender Zusammensetzung entwickelt:

- 0,12 mol Na₂Si₃O₇,
 10 0,48 mol KOH,
 5 g Natriumpelargonat,
 1 g Nonylphenolpolyglykolether mit 10 Ethylenoxideinheiten,
 0,1 g Siliconentschäumer (RC31 der Agfa-Gevaert AG) und
 ad 1 l mit VE-Wasser.

15

[0062] Das Schichtgewicht betrug einheitlich 1,9 g/m². Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 zusammengestellt.

Tabelle 4

20

| Beispiel | Polymer | LE | AV | UV | TD | DrA |
|----------|---------|----|------|----|----|-----|
| 2-1 | 2 | 3 | 1-12 | + | + | + |
| 2-2 | 3 | 4 | 1-12 | + | + | + |
| 2-3 | 4 | 6 | 1-12 | + | + | + |
| 2-4 | 15 | 5 | 1-12 | + | + | + |
| 2-5 | 20V | 5 | 1-12 | - | - | - |
| 2-6 | 22V | 6 | 1-12 | - | - | - |
| 2-7 | PF-Harz | 3 | 1-12 | - | + | - |

25

30

Beispiel 3

- 35 [0063] Eine zunächst mechanisch, dann in Salzsäure elektrolytisch aufgeraute (RZ-Wert nach DIN 4768 6,0 µm), in Schwefelsäure zwischengebeizte und anodisierte (Oxidgewicht 4,0 g/m²), mit Polyvinylphosphonsäure hydrophilierte Aluminiumfolie der Stärke 400 µm wurde mit folgender Lösung schleuderbeschichtet:

- 6,5 Gt Bindemittel (vgl. Tabelle 5),
 40 2,3 Gt eines Veresterungsproduktes aus 3,6 mol 1,2-Naphthochinon-2-diazid-5-sulfonylchlorid und 1 mol Bis-(2,3,4-trihydroxy-5-acetyl-phenyl)-methan,
 0,4 Gt 1,2-Naphthochinon-2-diazid-4-sulfonylchlorid,
 0,5 Gt 2,4-Dihydroxy-benzophenon,
 0,09 Gt Kristallviolett-Base (C.I. 42 555:1),
 45 ad 100 Gt eines Lösemittelgemisches aus Aceton und N,N-Dimethylacetamid (70:30).

und bei 110 °C getrocknet. Auf diese Kopierschicht wurde dann gemäß EP-A 0 649 063 als Mattierungsschicht eine anionisch stabilisierte Dispersion eines Methacrylsäure/Methylmethacrylat/Ethylacrylat-Copolymers mit einem Methacrylsäuregehalt von 6,1 Gew.-% elektrostatisch aufgesprüht, so daß eine mittlere Kalottenhöhe von 4 µm, ein
 50 mittlerer Kalottendurchmesser von 30 µm und eine Kalottendichte von ca. 2.000/cm² resultierte. Die Platten wurden wie Beispiel 1 belichtet und mit dem folgenden Entwickler 60 s lang entwickelt:

- 0,12 mol Na₂Si₃O₇,
 0,48 mol KOH,
 55 5 g Natriumpelargonat,
 1 g Nonylphenol-polyethylenglykolether mit etwa 10 Ethylenoxideinheiten,
 0,1 g Siliconentschäumer (RC31 der Agfa-Gevaert AG) und
 ad 1 l mit VE-Wasser.

EP 0 933 682 A2

[0064] Die Prüfungsergebnisse sind in Tabelle 5 zusammengefaßt.

Tabelle 5

5

10

15

20

25

30

35

| Beispiel | Polymer | SG | LE | AV | UV | TD | DrA |
|----------|---------|-----|----|------|----|----|-----|
| 3- 1 | 1 | 1,8 | 4 | 1-12 | + | + | + |
| 3- 2 | 2 | 2,0 | 3 | 1-12 | + | + | + |
| 3- 3 | 3 | 1,7 | 4 | 1-12 | + | + | + |
| 3- 4 | 4 | 2,1 | 6 | 1-12 | + | + | + |
| 3- 5 | 5 | 2,0 | 3 | 1-12 | + | + | + |
| 3- 6 | 6 | 1,9 | 5 | 1-12 | + | + | + |
| 3- 7 | 7 | 2,0 | 5 | 1-12 | + | + | + |
| 3- 8 | 8 | 1,9 | 6 | 1-12 | + | + | + |
| 3- 9 | 9 | 1,8 | 5 | 1-12 | + | + | + |
| 3-10 | 10 | 2,1 | 6 | 1-12 | + | + | + |
| 3-11 | 11 | 1,7 | 5 | 1-12 | + | + | + |
| 3-12 | 12 | 2,0 | 4 | 1-12 | + | + | + |
| 3-13 | 13 | 2,2 | 6 | 1-12 | + | + | + |
| 3-14 | 14 | 1,9 | 6 | 1-12 | + | + | + |
| 3-15V | 23 | 2,0 | 5 | 1-12 | - | - | - |
| 3-16V | 19 | 2,0 | 5 | 1-12 | 0 | - | 0 |
| 3-17V | 20 | 1,8 | 5 | 1-12 | + | - | + |
| 3-18V | 21 | 2,0 | 5 | 1-12 | 0 | + | 0 |
| 3-19V | 22 | 2,2 | 6 | 1-12 | - | - | - |
| 3-20V | PF-Harz | 2,0 | 6 | 1-12 | - | + | - |

Beispiel 4

[0065] Eine in Salzsäure elektrolytisch aufgeraute (RZ-Wert nach DIN 4768 6,0 µm), in Schwefelsäure anodisierte (Oxidgewicht 4,0 g/m²) und mit Polyvinylphosphonsäure hydrophilierte Aluminium-Platte der Stärke 300 µm wurde mit folgender Lösung schleuderbeschichtet:

4,7 Gt Bindemittel (s. Tabelle 1),
 1,9 Gt Polyacetal aus 2-Ethyl-butyaldehyd und Triethylenglykol,
 0,23 Gt 2-(4-Styryl-phenyl)-4,6-bis-trichlormethyl-s-triazin,
 0,02 Gt Kristallviolett und
 ad 100 Gt eines Lösemittelgemisches aus Butan-2-on und γ-Butyrolacton (90:10)

[0066] Die Platten wurden wie im Beispiel 1 beschrieben belichtet und in einer Lösung der nachstehenden Zusammensetzung 30 s lang entwickelt:

8,5 Gt Na₂SiO₃ x 9 H₂O,
 0,8 Gt NaOH,
 1,5 Gt Na₂B₄O₇ x 12 H₂O und
 ad 100 Gt mit VE-Wasser

[0067] Die Ergebnisse sind in Tabelle 6 zusammengestellt.

Tabelle 6

| | Beispiel | Polymer | SG | LE | AV | UV | TD | DrA |
|----|----------|---------|-----|----|------|----|----|-----|
| 5 | 4-1 | 1 | 2,2 | 4 | 1-12 | + | + | + |
| | 4-2 | 2 | 1,9 | 3 | 1-12 | + | + | + |
| | 4-3 | 3 | 1,9 | 4 | 1-12 | + | + | + |
| 10 | 4-4 | 4 | 2,1 | 6 | 1-12 | + | + | + |
| | 4-5 | 5 | 1,8 | 3 | 1-12 | + | + | + |
| | 4-6 | 6 | 2,0 | 5 | 1-12 | + | + | + |
| 15 | 4-7 | 7 | 2,1 | 5 | 1-12 | + | + | + |
| | 4-8 | 8 | 1,9 | 6 | 1-12 | + | + | + |
| | 4-9 | 9 | 1,9 | 5 | 1-12 | + | + | + |
| 20 | 4-10 | 10 | 1,8 | 6 | 1-12 | + | + | + |
| | 4-11 | 11 | 1,9 | 5 | 1-12 | + | + | + |
| | 4-12 | 12 | 2,0 | 4 | 1-12 | + | + | + |
| 25 | 4-13 | 13 | 2,1 | 6 | 1-12 | + | + | + |
| | 4-14V | 23 | 2,1 | 5 | 1-12 | 0 | - | 0 |
| | 4-15V | 19 | 2,0 | 5 | 1-12 | 0 | - | - |
| 30 | 4-16V | 20 | 2,0 | 3 | 1-12 | + | - | + |
| | 4-17V | 21 | 1,8 | 5 | 1-12 | 0 | + | 0 |
| | 4-18V | 22 | 2,1 | 6 | 1-12 | - | - | - |
| | 4-19V | PF-Harz | 2,0 | 6 | 1-12 | - | + | - |

Beispiel 5

35

[0068] Eine zunächst mechanisch, dann in Salzsäure elektrolytisch aufgeraute (RZ-Wert nach DIN 4768: 6,0 μm), in Schwefelsäure zwischengebeizte und anodierte (Oxidgewicht: 4,0 g/m²), mit Polyvinylphosphonsäure hydrophilierte Aluminiumfolie der Stärke 400 μm wurde mit folgender Dispersion schleuderbeschichtet:

- 40 9,7 Gt Bindemittel (vgl. Tabelle 6),
 0,8 Gt Poly(4-Hydroxy-styrol) mit einem M_w von 4.000 bis 6.000 und einem M_n von 2.100 bis 3.100 ([®]Maruka Lyncur M, Typ S-2, von Maruzen Petrochemical Co., Ltd.),
 8,0 Gt Rußdispersion der im folgenden angegebenen Zusammensetzung,
 40 Gt Propylenglykol-monomethylether,
 45 31 Gt Aceton und
 10,5 Gt γ -Butyrolacton

[0069] Dabei bestand die Rußdispersion aus

- 50 5,00 Gt Ruß (Spezialschwarz 250 der Degussa AG),
 66,00 Gt des Bindemittels (30% in γ -Butyrolacton),
 28,99 Gt γ -Butyrolacton und
 0,01 Gt Siliconentschäumer (RC31 der Agfa-Gevaert AG).

- 55 [0070] Die thermische Bebilderung erfolgte dann mit einer digitalen Rastervorlage in einem Außentrommelbelichter mit einer IR-Laserdiodenleiste (Emissionsmaximum: 830 nm; Leistung jeder einzelnen Diode 40 mW, Schreibgeschwindigkeit: 1 m/s; Strahlbreite: 10 μm). Es wurde eine Bestrahlungsenergie von 250 mJ/cm² aufgewendet. Die Platten wurden 60 s lang mit folgender Lösung entwickelt:

0,45 mol/l K_2SiO_3 ,
 10 g Natriumcumolsulfonat,
 1 g Polyglykol-1000-dicarbonsäure,
 0,1 g Propylendiamintetraacetat und
 5 ad 1 l mit VE-Wasser.

[0071] Der Restschleier (RS) der Schicht wurde optisch bewertet gegenüber einem mit Korrekturmittel KP 273 der Agfa-Gevaert AG entschichteten Träger (+: kein Restschleier; -: Restschleier).

10

Tabelle 7

15

20

25

30

35

40

45

| Beispiel | Polymer | SG | RS | AV | UV | TD | DrA |
|----------|---------|-----|----|------|----|----|-----|
| 5-1 | 1 | 2,2 | + | 2-98 | + | + | + |
| 5-2 | 2 | 1,9 | + | 2-98 | + | + | + |
| 5-3 | 3 | 1,9 | + | 2-98 | + | + | + |
| 5-4 | 4 | 2,0 | + | 2-98 | + | + | + |
| 5-5 | 5 | 1,9 | + | 2-98 | + | + | + |
| 5-6 | 6 | 2,1 | + | 2-98 | + | + | + |
| 5-7 | 7 | 2,1 | + | 2-98 | + | + | + |
| 5-8 | 8 | 1,9 | + | 2-98 | + | + | + |
| 5-9 | 9 | 1,9 | + | 2-98 | + | + | + |
| 5-10 | 10 | 2,0 | + | 2-98 | + | + | + |
| 5-11 | 11 | 1,9 | + | 2-98 | + | + | + |
| 5-12 | 12 | 2,1 | + | 2-98 | + | + | + |
| 5-13 | 13 | 2,0 | + | 2-98 | + | + | + |
| 5-14 | 17 | 2,2 | + | 2-98 | + | + | + |
| 5-15 | 15 | 1,9 | + | 2-98 | + | + | + |
| 5-16 | 16 | 2,0 | + | 2-98 | + | + | + |
| 5-17V | 23 | 2,1 | + | 2-98 | 0 | - | - |
| 5-18V | 19 | 1,9 | + | 2-98 | 0 | - | 0 |
| 5-19V | 20 | 1,9 | - | 2-98 | + | - | + |
| 5-20V | 21 | 2,0 | - | 2-98 | 0 | + | 0 |
| 5-21V | 22 | 2,0 | + | 2-98 | - | - | - |
| 5-22V | PF-Harz | 2,2 | + | 2-98 | - | + | - |

Beispiel 6

[0072] Eine in Salpetersäure elektrolytisch aufgeraute (RZ-Wert nach DIN 4768: 6,0 μm), in Schwefelsäure zwischengebeizte und anodisierte (Oxidgewicht: 2,0 g/m^2), mit Polyvinylphosphonsäure hydrophilierte Aluminiumfolie der Stärke 400 μm wurde mit folgender Lösung

62 Gt Bindemittel (vgl. Tabelle 8),
 21 Gt eines Diazoniumpolykondensationsprodukts, hergestellt aus 1 mol 3-Methoxy-diphenylamin-4-diazoniumsulfat und 1 mol 4,4'-Bis-methoxymethyl-diphenylether in 85%iger Phosphorsäure, isoliert als Mesitylensulfonat,
 55 2,5 Gt Phosphorsäure,
 3 Gt Viktoriarenblau FGA (C.I. Basic Blue 81),

0,7 Gt Phenylazodiphenylamin in
2570 Gt Ethylenglykol-monomethylether und
780 Gt γ -Butyrolacton,

5 schleuderbeschichtet, anschließend 30 s belichtet und 30 s lang in einer Küvette mit folgender Lösung entwickelt:

5,0 Gt Natriumoctylsulfat,
1,5 Gt Natriummetasilikat x 5 H₂O,
1,0 Gt Trinatriumphosphat x 12 H₂O,
10 0,5 Gt Dinatriumhydrogenphosphat x 12 H₂O,
92,0 Gt VE-Wasser.

[0073] In den folgenden Tabellen bedeuten:

15 AE = Aufentwickelbarkeit, die anhand der schleierfreien Entwicklung der Nichtbildstellen beurteilt wurde :

+ = schleierfreie Entwicklung,
- = Restschleier/Schichtreste.

20 IPRO = Stabilität gegen Isopropanol: Die belichteten und entwickelten Platten wurden 60 s lang in einer Küvette Isopropanol ausgesetzt; anschließend wurde die Bildschädigung gravimetrisch beurteilt:

+ = Schichtabtrag geringer 10%, schwacher Angriff;
0 = Schichtabtrag zwischen 10 und 30%, mittlerer Angriff;
25 - = Schichtabtrag größer 30% starker Angriff oder vollständiger Schichtabtrag.

DrA = + = Druckauflage mehr als 200.000,
o = Druckauflage 150.000 bis 200.000,
- = Druckauflage weniger als 150.000.

30

Tabelle 8

| Beispiel | Polymer | SG | AE | AV | IPRO | DrA |
|----------|---------|-----|----|------|------|-----|
| 6- 1 | 3 | 0,9 | + | 1-12 | + | + |
| 6- 2 | 8 | 0,8 | + | 1-12 | + | + |
| 6- 3 | 9 | 0,9 | + | 1-12 | + | + |
| 6- 4 | 10 | 0,9 | + | 1-12 | + | + |
| 6- 5 | 13 | 1,0 | + | 1-12 | + | + |
| 6- 6 | 18 | 1,0 | + | 1-12 | + | + |
| 6- 7V | 23 | 1,1 | + | 1-12 | 0 | 0 |
| 6- 8V | 21 | 1,1 | + | 1-12 | 0 | - |
| 6- 9V | 22 | 1,1 | - | 2-12 | 0 | - |
| 6-10V | PVB* | 1,0 | + | 1-12 | 0 | 0 |

* = mit Maleinsäureanhydrid funktionalisiertes Polyvinylbutyral mit einem Molekulargewicht M_w von ca. 80.000, das 71% Vinylbutyral-, 2% Vinylacetat- und 27% Vinylalkoholeinheiten enthält.

50

55 Beispiel 7

[0074] Eine in Salzsäure elektrolytisch aufgeraute (RZ-Wert nach DIN 4768: 6,0 μ m), in Schwefelsäure zwischenbeizte und anodisierte (Oxidgewicht: 3,0 g/m²), mit Polyvinyl-phosphonsäure hydrophilierte Aluminiumfolie der

Stärke 400 µm wurde mit folgender Dispersion

- 2,84 Gt Bindemittel (vgl. Tabelle 9),
 1,40 Gt des Umsetzungsprodukts von 1 mol Triethanolamin mit 3 mol Isocyanatoethylmethacrylat,
 5 0,04 Gt Orasolblau (C.I. 50315),
 0,04 Gt Eosin alkohollöslich (C.I. 45386),
 0,03 Gt 2,4-Bis-trichlormethyl-6-(4-styryl-phenyl)-s-triazin und
 0,06 Gt Di-cyclopentadienyl-bis-pentafluorphenyl-titan in
 11,0 Gt Butanon,
 10 7,0 Gt Butylacetat und
 4,0 Gt γ-Butyrolacton

- schleuderbeschichtet getrocknet und mit einer 15 %igen Lösung von Polyvinylalkohol (12% Restacetylgruppen, K-Wert: 4) so beschichtet. daß ein Schichtgewicht der Deckschicht zwischen 2,5 und 4 g/cm² resultierte. Die erhaltene
 15 Druckplatte wurde mit einer 2 kW-Metallhalogenidlampe im Abstand von 110 cm unter einem Belichtungskeil "BK 02" der Agfa-Gevaert AG für 20 Sekunden belichtet, wobei auf den Keil zusätzlich ein Silberfilm mit gleichmäßiger Schwärzung (Dichte 1,4) und gleichmäßiger Absorption über den wirksamen Spektralbereich als Graufilter montiert war. Nach der Belichtung wurde die Platte eine Minute lang auf 100°C erwärmt. Anschließend wurde die Platte 30 s lang in einem Entwickler der folgenden Zusammensetzung entwickelt:

- 20 120 Gt Natriummetasilikat x 9 H₂O,
 2,13 Gt Strontiumchlorid,
 1,2 Gt nichtionogenes Netzmittel (Kokosfettalkohol-polyoxyethylenether mit ca. 8 Ethylenglykol-Einheiten) und
 0,12 Gt Antischaummittel in
 25 4000 Gt VE-Wasser

Tabelle 9

| Beispiel | Polymer | SG | AE | AV | IPRO | DrA** |
|----------|---------|-----|----|------|------|-------|
| 30 7-1 | 3 | 0,8 | + | 1-12 | + | + |
| 7-2 | 8 | 0,9 | + | 1-12 | + | + |
| 7-3 | 9 | 1,0 | + | 1-12 | + | + |
| 35 7-4 | 11 | 0,9 | + | 1-12 | + | + |
| 7-5 | 13 | 1,0 | + | 1-12 | + | + |
| 7-6 | 15 | 1,1 | + | 1-12 | + | + |
| 7-7 | 18 | 0,9 | + | 1-12 | + | + |
| 40 7-8V | 23 | 1,1 | + | 1-12 | 0 | 0 |
| 7-9V | 20 | 1,2 | - | 3-12 | + | - |
| 7-10V | 22 | 1,1 | - | 2-12 | 0 | - |
| 45 7-11V | PA* | 1,2 | + | 1-12 | 0 | 0 |

*Terpolymer aus Methylmethacrylat/Ethylacrylat/Methacrylsäure im Verhältnis 60:25:15

**Druckauflage: + = >150 000; 0 = 100 000 bis 150 000; - = Druckauflage < 100 000.

Beispiel 8

- [0075] Eine mit einer Suspension aus gemahlenem Bimsstein aufgeraute, in Schwefelsäure eloxierte, mit Polyvinylphosphonsäure hydrophilierte Aluminiumfolie der Stärke 150 µm wurde mit folgender Lösung

- 6,5 Gt Bindemittel (vgl. Tabelle 10),
 4,0 Gt 2,5-Bis-(4-diethylamino-phenyl)-[1,3,4]oxadiazol,

0,02 Gt Rhodamin FB (C.I. 45170) und
 0,02 Gt Acriflavin in
 45 Gt Aceton und
 45 Gt γ -Butyrolacton

5

schleuderbeschichtet, getrocknet und anschließend im Dunkeln mit einer Kamera EA 693 der Agfa-Gevaert AG mittels einer Corona auf -550 V aufgeladen, in Projektion mit 8 Halogenlampen a 500 W 15 Sekunden im Auflicht unter einer Positivkopiervorlage (Belichtungskeil "BK 02" der Agfa-Gevaert AG) belichtet, das entstandene latente Ladungsbild mit Hilfe einer Magnetbürste mit einem Toner/Carrier-Gemisch (Toner auf Basis eines Styrol/Butylacrylat-Copolymers mit Ladungssteuermittel auf Fettsäurebasis und angefärbt mit Ru₈, mittlerer Teilchendurchmesser ca. 10 μ m, Carrier auf Eisenbasis mit einer mittleren Teilchengröße von ca. 100 μ m, Mischungsverhältnis 2:98) bei einer Gegenspannung von 150 V betonert und nach einer Wärmefixierung des schwarzen Toners bei 130°C in einem Entschichtungsgerät (EG 659 der Agfa-Gevaert AG) bei einer Verarbeitungsgeschwindigkeit von 1,5 m/min (entsprechend ca. 15 s Einwirkzeit) und 26°C mit folgender Lösung entschichtet:

15

10 Gt Ethanolamin,
 10 Gt Phenylpolyglykol,
 2 Gt Dikaliumhydrogenphosphat,
 78 Gt VE-Wasser.

20

[0076] Die Ergebnisse in Tabelle 9 resultieren aus folgender Beurteilung: Aufentwickelbarkeit (AE) anhand der schleierfreien Entschichtung nach 5 Sekunden der Nichtbildstellen (+ = schleierfreie Entwicklung; - = Restschleier/Schichtreste) und Wiedergabe (AV) anhand der einheitlichen Flächendeckung des Tonerbildes (+ = einheitliche Betonung; - = Streifenbildung oder ähnliche Störungen). Die Definition der Druckauflage entspricht den Angaben in Tabelle 8.

25

Tabelle 10

| Beispiel | Polymer | AE | AV | DrA |
|----------|---------|----|----|-----|
| 8-1 | 2 | + | + | + |
| 8-2 | 4 | + | + | + |
| 8-3 | 6 | + | + | + |
| 8-4 | 10 | + | + | + |
| 8-5 | 11 | + | + | + |
| 8-6 | 13 | + | + | + |
| 8-7 | 16 | + | + | + |
| 8-8 V | 19 | + | + | 0 |
| 8-9 V | 20 | - | - | - |
| 8-10V | 22 | + | - | - |
| 8-11V | PS/MSA* | + | + | + |

45

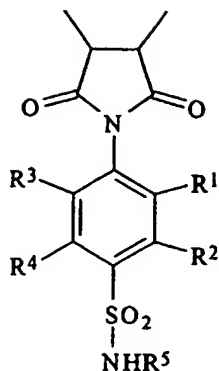
* alternierendes Copolymer aus Styrol und Maleinsäureanhydrid

Patentansprüche

50

1. Polymer mit Einheiten der Formel I

55



(I)

20 worin

R¹, R², R³ und R⁴ gleich oder verschieden sind und für ein Wasserstoff oder Halogenatom, eine Hydroxy- oder Alkoxygruppe, eine unsubstituierte oder substituierte Alkyl- oder Arylgruppe stehen, R⁵ ein Wasserstoffatom, eine Alkyl- oder Alkanoylgruppe, eine Gruppe der Formel C(=NH)-NHR¹, einen iso- oder heterocyclischen, gesättigten oder ungesättigten, unsubstituierten oder substituierten Rest mit 1 bis 20 C-Atomen, die untereinander zu einem mono- oder bicyclischen Ringsystem mit mindestens 3 C-Atomen verknüpft sein können, darstellt.

2. Polymer gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß R¹, R², R³ und R⁴ jeweils für ein Wasserstoffatom stehen.
3. Polymer gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das polymere Bindemittel ein Copolymer ist.
4. Polymer gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Copolymer neben Einheiten der Formel I auch Einheiten mit aromatischen Gruppen enthält.
5. Polymer gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil der Einheiten der Formel I 10 bis 90 mol-%, bevorzugt 25 bis 65 mol-%, beträgt.
6. Polymer gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß sein Molekulargewicht M_w 1.000 bis 100.000, bevorzugt 5.000 bis 50.000, beträgt.
7. Positiv oder negativ arbeitendes strahlungsempfindliches Gemisch, das a) ein in Wasser unlösliches, in wäßrig-alkalischen Lösungen dagegen lösliches oder zumindest quellbares polymeres Bindemittel und b) mindestens eine strahlungsempfindliche Verbindung enthält, dadurch gekennzeichnet, daß das Bindemittel ein Polymer gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6 umfaßt.
8. Gemisch gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil des Polymers mit Einheiten der Formel (1) 10 bis 95 Gew.-%, bevorzugt 30 bis 80 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der nichtflüchtigen Bestandteile des Gemisches, beträgt.
9. Gemisch gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die strahlungsempfindliche Verbindung eine 1,2-Chinondiazidverbindung, bevorzugt ein 1,2-Naphthochinon-2-diazid-4- oder -5-sulfonsäureester oder -amid, ist.
10. Gemisch gemäß Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil der 1,2-Chinondiazidverbindung 3 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 7 bis 35 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der nichtflüchtigen Bestandteile des Gemisches, beträgt.

11. Strahlungsempfindliches Aufzeichnungsmaterial mit einem Schichtträger mit einer strahlungsempfindlichen Schicht, dadurch gekennzeichnet, daß die Schicht ein Gemisch gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 7 bis 10 enthält.
- 5 12. Verfahren zur Herstellung von chemikalienbeständigen Reliefaufzeichnungen, bei dem ein strahlungsempfindliches Aufzeichnungsmaterial gemäß Anspruch 11 mit einem Träger und einer strahlungsempfindlichen Schicht bildmäßig belichtet und anschließend mit einer wäßrig-alkalischen Lösung entwickelt wird.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55